

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) *Publication number :* 2003-011278

(43) *Date of publication of application :* 15.01.2003

(51) *Int.CI.* B32B 23/12
B32B 7/02
B32B 27/30

(21) *Application number :* 2001-197003 (71) *Applicant :* C I KASEI CO LTD

(22) *Date of filing :* 28.06.2001 (72) *Inventor :* YASUDA KENTARO

(54) BLOCKING-RESISTANT MAGNET SHEET

(57) *Abstract:*

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a blocking-resistant magnet sheet which prevents an adherend magnetic material from being contaminated even when the use or storage of the sheet continues for a long time, which can reduce blocking and improves peelability and releasability and further which does not use a solvent adversely affecting an environment and a human body as well, but uses a water- soluble or water-dispersible material.

SOLUTION: The blocking-resistant magnet sheet is provided with a coating layer having cellulose distributed unevenly in the vicinity of one magnetic surface of the sheet and further having fluoroplastic particulates unevenly distributed in the outermost surface. This blocking-resistant magnet sheet can be manufactured by a method wherein the mixture of a water solution of the cellulose and the water dispersion of the fluoroplastic particulates is applied on at least one surface of the magnetic sheet and dried to form the coating layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

*[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or application
converted registration]*

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

*[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]*

*[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]*

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-11278

(P2003-11278A)

(43)公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51)Int.Cl.⁷

B 3 2 B 23/12
7/02
27/30

識別記号

F I

B 3 2 B 23/12
7/02
27/30

テ-マコード(参考)

4 F 1 0 0
D

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全4頁)

(21)出願番号

特願2001-197003(P2001-197003)

(22)出願日

平成13年6月28日 (2001.6.28)

(71)出願人 000106726

シーアイ化成株式会社

東京都中央区京橋1丁目18番1号

(72)発明者 安田 健太郎

東京都中央区京橋1丁目18番1号 シーア

イ化成株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AA23 AA33 AJ06B AK04

AK17C AK17H AK18 AT00A

BA03 BA07 BA10C CA17B

CC01B DE01C DE01H GB71

GB90 JG06A JK14 JL05

(54)【発明の名称】 耐ブロッキング性マグネットシート

(57)【要約】

【課題】 使用や保管が長期にわたっても被着磁体が汚染されず、ブロッキングを抑制でき、剥離性や離型性を向上させ、さらに環境・人体にも悪影響のある溶剤を用いず、水溶性あるいは水分散性材料を用いて、耐ブロッキング性マグネットシートを提供する。

【解決手段】 マグネットシートの一つの着磁面の表面近傍にセルロースが偏在し、さらに最表面にフッ素系樹脂微粒子が偏在するような被覆層を設けたことを特徴とする耐ブロッキング性マグネットシートであり、この耐ブロッキング性マグネットシートは、マグネットシートの少なくとも一つの面に、セルロース水溶液およびフッ素系樹脂微粒子の水分散液の混合液を塗布し、乾燥して被覆層を形成させ方法によって製造できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 マグネットシートの一つの着磁面の表面近傍にセルロースが偏在し、さらに最表面にフッ素系樹脂微粒子が偏在するような被覆層を設けたことを特徴とする耐ブロッキング性マグネットシート。

【請求項2】 該被覆層にはアクリル樹脂が少量配合されてなる請求項1記載のマグネットシート。

【請求項3】 該被覆層が0.2~10μmの厚みを有する請求項1記載のマグネットシート。

【請求項4】 マグネットシートの少なくとも一つの面に、セルロース水溶液およびフッ素系樹脂微粒子の分散液の混合液を塗布し、乾燥して被覆層を形成させることを特徴とする耐ブロッキング性マグネットシートの製造方法。

【請求項5】 上記の混合液は、固形分0.5~3重量%のセルロース水溶液50~95重量部および固形分10~60重量%のフッ素系樹脂微粒子の分散液5~50重量部からなることを特徴とする請求項4記載の耐ブロッキング性マグネットシートの製造方法。

【請求項6】 上記の混合液に、固形分10~50重量%のアクリル樹脂系エマルジョン0.01~1重量部添加したことを特徴とする請求項4または5に記載の耐ブロッキング性マグネットシートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、長期間の使用や保管によって磁気的に吸着させるマグネットシートに対する被着磁体が汚染されず、着磁面と被着磁体のブロッキングを抑制でき、剥離性や離型性を向上させたマグネットシート及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来のマグネットシートとしては、磁性粉末をゴムや合成樹脂等のバインダーで結着してシートに成形し、適当な面を片面着磁し、その着磁面を自動車や掲示板などの塗装鋼板からなる被着磁体に磁力によって吸着させるようにしたものが知られている。しかし、このようなマグネットシートは使用期間が長期にわたると、その中の配合剤がにじみ出で被着磁体の表面が汚染され、またマグネットシートが被着磁体から剥がれなくなるブロッキングを生じることがあった。このような不都合はマグネットシートをロール状に巻いたり、積み重ねたりして長期間保管したりする場合にも見られた。

【0003】 このような汚染やブロッキングの防止には、マグネットシートの着磁面にシリコーン樹脂、ポリエチレン、塩化ビニリデン樹脂或いはテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体等の樹脂からなる被覆層を設ける対処方が知られているが、十分満足しうるものではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の問題

点を解決し、使用や保管が長期にわたっても被着磁体が汚染されず、ブロッキングを抑制でき、剥離性や離型性を向上させ、さらに環境・人体にも悪影響のある溶剤を用いず、水溶性あるいは分散性材料を用いて、耐ブロッキング性マグネットシートを提供することを目的としてなされたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、非汚染、耐ブロッキング性マグネットシートについて種々研究を重ねた結果、マグネットシートの着磁面に、傾斜組成を有する複合体を主とする被覆層を設けたものがその目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。

【0006】 即ち、本発明は、(1) マグネットシートの一つの着磁面の表面近傍にセルロースが偏在し、さらに最表面にフッ素系樹脂微粒子が偏在するような被覆層を設けたことを特徴とする耐ブロッキング性マグネットシート(以下、本発明マグネットシートともいう)を提供するものである。(4) 本発明マグネットシートは、マグネットシートの少なくとも一つの面に、セルロース水溶液およびフッ素系樹脂微粒子分散液の混合液を塗布し、乾燥して被覆層を形成させることにより製造することができる。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明の好適な形態としては、(2) 該被覆層にはアクリル樹脂が少量配合されてなる請求項1記載のマグネットシート、(3) 該被覆層が0.2~10μmの厚みを有する請求項1記載のマグネットシート、(5) マグネットシートの少なくとも一つの面に塗布する混合液は、固形分0.5~3重量%のセルロース水溶液50~95重量部および固形分10~60重量%のフッ素系樹脂微粒子の分散液5~50重量部からなることを特徴とする請求項4記載の耐ブロッキング性マグネットシートの製造方法、(6) 上記の混合液に、固形分10~50重量%のアクリル樹脂系エマルジョンを1重量部以下添加したことを特徴とする請求項4または5に記載の耐ブロッキング性マグネットシートの製造方法、が挙げられる。

【0008】 本発明マグネットシートにおいて被覆層を形成させるマグネットシートについては、それとして通常用いられているもの、例えば磁性粉末等の磁性材料の粉粒体をバインダーで結着し均一に分散させてシート状に成形したもので、しかも少なくとも一つの着磁面を有するもので、1.5~10mmのピッチで多極着磁されたものが用いられる。この磁性材料については特に限定されず、硬質磁性材料であっても軟質磁性材料であってもよいが、好ましくは硬質磁性材料、例えばSm-Fe-Al系、Ba-Fe-Al系等のフェライト系のものや、Sm-Co系、Nd-Fe-B系、Sm-Fe-N系等の希土類系のものや、Fe-Cr-Co系、アルニコ系のも

のなどが用いられる。また、等方性、異方性のいずれであってもよい。磁性材料の粉粒体は、シラン系、チタネート系、ジルコニウム系等のカップリング剤や金属石鹼、界面活性剤等で予め表面処理しておくのが、上記粉粒体の分散性や配向性が改善され、磁気特性が向上するので好ましい。バインダーについては特に限定されず、例えば天然ゴム、合成ゴム、熱可塑性エラストマー、熱可塑性樹脂などが挙げられる。マグネットシートの厚さについては特に限定されないが、通常0.1～3mm、好ましくは0.15～2.5mmの範囲である。マグネットシートを得るには、上記磁性材料の粉粒体とバインダーを所定の割合で配合し、適宜可塑剤、安定剤、滑剤、充填剤などの添加剤を加え、混練した後、カレンダー成形、押出成形、プレス成形等で所望のシート形状に成形すればよい。

【0009】本発明マグネットシートの着磁面に形成される被覆層は、セルロース-フッ素系樹脂微粒子を主とするものである。セルロースは、フッ素系樹脂をよく保持することができ、均一な成膜性に優れているものであって、このようなものとしては慣用されているものでよいが、中でも、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテートブチレートなどが好ましい。

【0010】フッ素系樹脂微粒子の分散液は、被覆層の離型性を高めて、耐ブロッキング性を向上させるものであって、このようなものとしては慣用されているものでよいが、中でも、四フッ化エチレン樹脂(PTFE)、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合樹脂(FEP)、フッ化ビニリデン(PVdF)などの微粒子を水に分散させたものである。このフッ素系樹脂微粒子の粒径は、成膜の厚さにもよるが一般的には、0.05～3μm、好ましくは0.1～1μmの範囲である。

【0011】さらに、この被覆層においては、マグネットシートの一つの着磁面の表面近傍にセルロースが偏在し、さらに最表面にフッ素系樹脂微粒子が偏在するようになることが重要である。また、この被覆層の各組成成分の配合割合は、固形分0.5～3重量%のセルロース水溶液は50～97重量部、好ましくは70～95重量部の範囲であり、固形分10～60重量%のフッ素系樹脂微粒子の分散液は3～50重量部、好ましくは5～30重量部の範囲である。セルロース水溶液の配合量が多すぎると耐ブロッキング性や耐湿性が劣るようになり、少なくなると塗布したフッ素系樹脂微粒子が分離して固まり表面性が悪くなる傾向となるので好ましくない。また、セルロース水溶液の固形分濃度は、粘度が100～400センチポイズ、好ましくは150～300センチポイズとなるように決めることができるが、一般的に0.5～3重量%の範囲、好ましくは1～2重量%の範囲である。フッ素系樹脂微粒子の分散液の固形分

濃度は、通常、市販されている分散液の固形分濃度をそのまま使用できるが、一般的に10～60重量%の範囲である。

【0012】この被覆層に必要に応じて配合されるアクリル系樹脂エマルジョンは、セルロース水溶液によく分散するものであって、このようなものとしては慣用されているものでよいが、中でもポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチルのようなポリ(メタ)アクリル酸エステル樹脂やこれらの共重合樹脂のエマルジョンが好ましい。このアクリル系樹脂エマルジョンの固形分濃度は、通常、市販されているエマルジョンの固形分濃度をそのまま使用できるが、一般的に10～50重量%の範囲である。アクリル系樹脂エマルジョンの配合割合は、セルロース水溶液とフッ素系樹脂微粒子の分散液の合計100重量部に対して1重量部以下、好ましくは0.01～0.5重量部の範囲である。このアクリル系樹脂エマルジョンを配合することによってマグネットシートに対する接着性や表面状態が良好となり、また多すぎると耐ブロッキング性が劣るようになり好ましくない。

【0013】さらに、被覆層には充填剤を配合させるのが好ましい。この充填剤は、被覆層表面を若干の凹凸面とすることができます、さらに離型性を高めて、耐ブロッキング性を向上させることができる。充填剤の配合量は、被覆層における前記複合体の全固形分に対して、1～15重量%が好ましく、さらに3～10重量%がより好ましい。この配合量が少ないと改善効果が十分ではなく、また多すぎても改善効果の向上が伴わず、被覆層にひび割れが生じやすくなる傾向がみられるので好ましくない。

【0014】充填剤として用いられる粒状物は、鉱物系や有機物系が好ましく、具体的には、炭酸カルシウム、クレー、タルク、ゼオライト、けいそう土、シリカ、ガラスビーズ、チタン酸カリウムウイスカー、酸化チタン、シリコーン樹脂ビーズ、アクリル樹脂ビーズ、ウレタン樹脂ビーズ等を挙げることができる。

【0015】上記被覆層は、その厚みが0.2～10μm、中でも0.5～5μmであるのが好ましい。この厚みが0.2μm未満では薄すぎて均一に塗工するのが困難で、耐ブロッキング性等の要求特性が得られず、また10μmを超えると厚すぎてコストが高くなり、曲げや伸びの追従性が劣るようになり、被覆層にひびや亀裂が生じやすくなるので好ましくない。

【0016】本発明マグネットシートを得るには、マグネットシートの一つの着磁面に、セルロース水溶液及びフッ素系樹脂微粒子の分散液の混合液を塗布し、乾燥させて被覆層を形成させるか、あるいは未着磁マグネットシートの一つの面に、セルロース水溶液及びフッ素系樹脂微粒子の分散液の混合液を塗布し、乾燥させて被

覆層を形成させ、ついで被覆層が形成された面を多極着磁させるのがよい。上記溶液の塗布には、ロールコーティング、ナイフコーティング、スプレーコーティング等の慣用方法を用いればよい。

【0017】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0018】(試験方法)

(1) 実施例1で製造した被覆層付きのマグネットシートの非着磁面
 (2) ポリエスチル樹脂塗装鋼板の塗装面
 (3) アクリル樹脂塗装鋼板の塗装面
 の3種の試験体に試験片をそれぞれ磁力により吸着させたものを各2組用意した。これらの試験片に10kgの荷重をかけた状態で、1組のものは、湿度90%の雰囲気下、45℃で4日間放置した後に、別の1組のものは、湿度90%の雰囲気下、80℃で7日間放置した後に、それぞれ各試験片についてブロッキングの有無およびそれを行なった時のはがれ具合を以下の評価基準により判定した。

○：ブロッキングなし、剥離抵抗なし。
 △：ブロッキングなし、剥離抵抗あり。
 ×：ブロッキングあり、剥離抵抗多少あり。
 ××：ブロッキングあり、剥離抵抗あり。

【0019】実施例1

Siフェライト800重量部と塩素化ポリエチレン系のバインダー100重量部からなり、片面が多極着磁された厚み0.3mmのマグネットシートの着磁面上に、リバースグラビアコーティングにより、セルロース水溶液として、メチルセルロース水溶液（松本油脂社製、「マーポローズMタイプ」、粘度280センチポイズ、固形分1.5%）を90重量部およびフッ素系樹脂の水分散液として、低分子量四フッ化エチレン樹脂（PTFE）水

分散液（ダイキン工業社製、「LDW-40E」、平均粒径0.18μm、固形分40%）を10重量部をそれぞれ混合した塗布液を所定量均一に塗布した後、80℃で90秒間乾燥、硬化させ、厚み0.5μmの被覆層を形成した。このようにして作成した被覆層付きのマグネットシートを10cm四方に所定数裁断し、試験片とした。その結果を表1に示す。

【0020】実施例2

実施例1で使用した塗布液にさらにアクリル系樹脂エマルジョンとして、アクリル酸エステルエマルジョン（松本油脂社製、固形分22%）0.1重量部を添加したもの用いた以外は、実施例1と同様にして被覆層付きのマグネットシートを作製し、試験を行った。その結果を表1に示す。

【0021】比較例1

試験片として、実施例1の原料マグネットシートすなわち片面が多極着磁された厚み0.3mmのマグネットシートを10cm四方に裁断したものを用い、実施例1と同様にして試験を行った。その結果を表1に示す。

【0022】比較例2

実施例で使用した塗布液の代わりに、アクリル樹脂エマルジョン（大成化工社製、「SEシリーズ」、固形分40%）を用いた以外は、実施例1と同様にして被覆層付きのマグネットシートを作製し、試験を行った。その結果を表1に示す。

【0023】比較例3

実施例で使用した塗布液の代わりに、塩化ビニリデン樹脂エマルジョン（吳羽化学社製、「クレハロンラテックス」、固形分40%）を用いた以外は、実施例1と同様にして被覆層付きのマグネットシートを作製し、試験を行った。その結果を表1に示す。

【0024】

【表1】

		実施例		比較例		
		1	2	1	2	3
湿度90%	(1)マグネットシートの非着磁面	○	○	××	○	××
45℃	(2)ポリエスチル樹脂塗装鋼板	○	○	××	××	××
4日間	(3)アクリル樹脂塗装鋼板	○	○	××	△	×
湿度90%	(1)マグネットシートの非着磁面	△	△	××	×	××
80℃	(2)ポリエスチル樹脂塗装鋼板	○	○	××	××	××
7日間	(3)アクリル樹脂塗装鋼板	○	○	××	△	××

【0025】

【発明の効果】本発明マグネットシートによれば、長期間の使用や保管によっても磁気的に吸着させる被着磁面が汚染されず、ブロッキングも抑制でき、剥離性や離型性を向上させることができ、さらに被覆層中に艶消し剤を配合した場合には剥離性や離型性を一層向上させることができるという顕著な効果が奏される。また、有機溶剤を使用しないので環境・人体に優しく、更にブロッキ

ング防止で使用していた紙を省くことができるので、環境への負荷は更に軽減できる。従って、本発明マグネットシートは、自動車のボディに磁着させる初心者マーク、屋外用ステッカー、看板、掲示板、ホワイトボードに磁着させる出欠マーク等の吸着・剥離を繰り返す表示板や事務用品、スチール製家具や冷蔵庫などに磁着させる表示板や雑貨などの広範な用途に使用することができる。